



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 34 789 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 34 789.4
㉑ Anmeldetag: 13. 10. 93
㉒ Offenlegungstag: 20. 4. 95

⑥ Int. Cl. 6:
B 32 B 27/08
B 32 B 27/36
B 32 B 27/34
B 32 B 27/32
B 32 B 27/30
B 65 D 65/40
// B32B 7/12,31/30,
C09J 175/04

DE 43 34 789 A 1

㉑ Anmelder:
Wolff Walsrode AG, 29664 Walsrode, DE

㉒ Vertreter:
Gremm, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 51467 Bergisch
Gladbach

㉓ Erfinder:
Tamke, Heiko, Dipl.-Ing., 29664 Walsrode, DE;
Reiners, Ulrich, Dipl.-Ing. Dr., 29643 Neuenkirchen,
DE

⑤④ Metall- und chlorfreie Barrierefolie für Gase und Aromastoffe

⑤⑦ Mehrschichtige Verbundfolie, bestehend aus Gas-Barriere-
schicht A, Heißsiegelschicht C sowie gegebenenfalls
Klebe- bzw. Verbindungsschicht B, wobei die einzelnen
Schichten in der Verbundfolie wie folgt angeordnet sind:
A eine metall- und chlorfreie Gas-Barrierschicht,
B eine Klebe- oder Verbindungsschicht;
C eine Heißsiegelschicht aus amorphem Polyester bzw.
Copolyester oder aus einem amorphen, schlagzäh modifi-
zierten Polyester oder Copolyester.

DE 43 34 789 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 02. 95 : 508 016/49

4/33

Die vorliegende Erfindung betrifft eine transparente Verbundfolie mit hoher Sperrwirkung gegen Gase und Aromastoffe, die sich durch hohe Steifigkeit bei geringem Materialeinsatz auszeichnet und die eine Heißsiegelschicht aus amorphem Polyester besitzt.

Die Verwendung von mehrschichtigen Verbundfolien für die Verpackung von besonders empfindlichen Füllgütern, z. B. von Lebensmitteln, die durch Sauerstoff oxidativ verändert werden können oder die durch den Verlust des Eigenaromas unbrauchbar werden, ist seit langem bekannt. Die Verpackung dieser Güter erfolgt oft unter Vakuum oder Schutzgas. Für diesen Einsatz muß die Umhüllung entsprechende Gas-Barriereigenschaften besitzen. Um das Füllgut vor der Aufnahme von Fremdgeruch oder vor dem Verlust des Eigenaromas zu bewahren, ist es weiterhin nötig, daß die Folie über Sperreigenschaften für Aromastoffe verfügt.

Bestimmte Verpackungsformen wie z. B. Standbeutel oder Siegelrandbeutel oder bestimmte Verpackungsmaschinen verlangen eine hohe Steifigkeit der Verbundfolie, die durch eine besondere Materialauswahl und/oder -dicke erzielt wird.

Es ist der Stand der Technik, für solche Anwendungsfälle Aluminiumverbundfolien mit Polyolefin-Siegelschichten einzusetzen, die hohe Sperrwirkung und Steifigkeit gewährleisten. Oft sind transparente Verpackungen gewünscht. Dann werden Folien aus Barrierekunststoffen wie z. B. Polyamid, Polyvinylalkohol oder Ethylenvinylalkohol oder PVDC-lackierte Folien wie Polyester oder Zellglas mit Polyolefin-Siegelschichten kombiniert. Um einen Verbund mit gewünschter hoher Steifigkeit herzustellen, müssen die Siegel-schichten dann in großer Dicke gewählt werden oder es wird eine dritte Kunststoffolie als zusätzliche Schicht eingesetzt.

Die Polyolefin-Siegelschichten haben zusätzlich die Eigenschaft, daß sie in den üblichen Dicken nur eine geringe Barriere für Aromastoffe darstellen, so daß bei empfindlichen Füllgütern eine andere Komponente Aromasperreigenschaften besitzen muß.

In der Lebensmittelindustrie besteht die Forderung nach metall- und chlorfreien Verbundfolien mit hoher Barrierewirkung für Gase und Aromen, die weiterhin zur Verminderung des Verpackungsaufwandes mit möglichst geringem Materialaufwand eine hohe Planlage und Steifigkeit gewährleisten.

Es stellte sich daher die Aufgabe, eine verbesserte Verbundfolie zur Verfügung zu stellen, die

- eine gute Barriere gegen Gase und Aromastoffe
- eine hohe Steifigkeit
- bei gleichzeitig geringem Materialbedarf

aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Verbundfolie, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie im wesentlichen folgende Schichten in dieser Reihenfolge aufweist:

- A) eine metall- und chlorfreie Gas-Barrierschicht,
- B) eine Klebe- oder Verbindungsschicht,
- C) eine Heißsiegelschicht aus amorphem Polyester bzw. Copolyester oder aus einem amorphen, schlagzäh modifizierten Polyester oder Copolyester.

Die Barrierefolie A) besteht vorzugsweise aus Polyamid (PA), Polyvinylalkohol (PVOH) oder Ethylenvinyl-

alkohol-Copolymer (EVOH) oder aus der schichtweisen Kombination von PA und EVOH oder aus Mischungen von PA und EVOH und ist mindestens monoaxial verstreckt.

Diese Folie ist üblicherweise frontal oder gekontert im Flexo- oder Tiefdruckverfahren bedruckt.

Die Heißsiegelschicht C) besteht überwiegend aus einem amorphen Polyester. Besonders bevorzugte Polyester sind Polyethylenterephthalat-Homo- bzw. Copolymere, die eine verringerte Kristallisationsneigung zeigen. Die Kristallisationsneigung von Polyethylenterephthalat wird z. B. durch das Einpolymerisieren von Comonomeren wie Isophthalsäure oder 1,4-Cyclohexandimethanol (CHDM) reduziert.

Weiterhin bevorzugt für den Einsatz als Heißsiegelschicht sind amorphe, schlagzäh modifizierte, überwiegend aus Polyethylenterephthalat-Homo- bzw. Copolymer bestehende Materialien, die sich dadurch auszeichnen, daß der Sekantenmodul von Folien aus diesem Stoff maximal 1800 N/mm² beträgt.

Die Heißsiegelschicht ist festversiegelnd oder abziehfähig gegen sich selbst oder eine zweite Folie ausgeführt.

Die obengenannten Folien A) und C) sind in einer bevorzugten Ausführungsform miteinander über eine Klebeschicht B) verbunden. Für die Klebeschicht wird ein Reaktivklebstoff wie z. B. ein Ein- oder Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff oder ein polyolefinischer Haftvermittler wie z. B. ein anhydrit-modifiziertes Ethylenacrylat verwendet.

Gegebenenfalls können die beiden Folien auch ohne Klebstoff verbunden werden, z. B. durch Extrusionsbeschichtung der Barrierefolie A) mit der Heißsiegelschicht C).

Die einzelnen Schichten weisen vorzugsweise folgende Dicken auf:

Schicht A: 10—30 µm

Schicht B: 0,1—20 µm

Schicht C: 10—150 µm.

Es hat sich herausgestellt, daß die Verbundfolien mit dem hier beschriebenen Aufbau sich besonders gut für die Verpackung von empfindlichen Lebensmitteln eignen:

Polyester besitzen eine besonders gute Sperrwirkung gegen viele Aromastoffe und verhalten sich in Kontakt mit den meisten Füllgütern geschmackneutral. Weiterhin weisen sie eine gegenüber den meisten Polyolefinen hohe Steifigkeit auf.

Durch die Verwendung eines Polyesters als Siegelschicht anstelle eines Polyolefins verlegt man zum einen eine Aromasperrschicht direkt an das Füllgut. Zum anderen ist es möglich, auch die Dicke der hier beschriebenen Verbundfolien zu reduzieren, ohne Einbußen im Hinblick auf benötigte Steifigkeit hinzunehmen.

Die Eigenschaften der Polyester-Siegelschicht als Aromasperrschicht werden ergänzt durch die Gasbarrierefolie auf der Außenseite des Verbundes.

Die Eigenschaften der Mehrschichtfolie gemäß der vorliegenden Erfindung werden nach den folgenden Methoden bestimmt:

Die Sauerstoffdurchlässigkeit der Folien wird nach DIN 53 380, Teil 3 bestimmt.

Die Aromasperrwirkung wird bestimmt, indem der Gewichtsverlust eines Aromastoffes (Eugenol) aus einem Behälter gemessen wird, der mit der zu prüfenden Folie verschlossen wird.

Die Steifigkeit wird über den Sekantenmodul auf einer Zugprüfmaschine vom Typ Zwick 1445 beurteilt.

(DIN 53455).

Beispiel 1

Schicht A (Außenschicht): Gasbarriereschicht aus Co-
extrudat Polyamid 6/Ethylenvinylalkohol-Copolymer/
Polyamid 6, monoaxial gereckt, 15 µm, Typ Wäloamid
Combi XXL 15 5.

Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff,
2 µm 10

Schicht C (Innenschicht): Siegelschicht aus amorphem
Polyethylenterephthalat, 40 µm, schlagzäh-modifiziert,
Typ Selar PT 4234 der Fa. Du Pont de Nemours

Beispiel 2

Schicht A (Außenschicht): Gasbarriereschicht Polyvi-
nylalkohol, biaxial gereckt, 12 µm, Typ Bovoln EX der
Fa. Nippon Gohsei, Japan 15

Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff, 20
2 µm

Schicht C (Innenschicht): Siegelschicht aus amorphem
Polyethylenterephthalat, 20 µm, schlagzäh-modifiziert,
Typ Selar PT 4234 der Fa. Du Pont de Nemours 25

Vergleichsbeispiel 1

Schicht A (Außenschicht): Gasbarriereschicht aus Co-
extrudat Polyamid 6/Ethylenvinylalkohol-Copolymer/
Polyamid 6, monoaxial gereckt, 15 µm, Typ Wäloamid
Combi XXL 15 30

Schicht B: Zwei-Komponenten-Polyurethanklebstoff,
2 µm

Schicht C (Innenschicht): Siegelschicht aus LLPDE (Li-
near Low Density PolyEthylen), 40 µm. 35

Patentansprüche

1. Mehrschichtige Verbundfolie, bestehend aus
Gas-Barriereschicht A, Heißsiegelschicht C sowie
gegebenenfalls Klebe- bzw. Verbindungsschicht B,
dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen
Schichten in der Verbundfolie wie folgt angeordnet
sind: 40

A eine metall- und chlorfreie Gas-Barriere-
schicht, 45

B eine Klebe- oder Verbindungsschicht,

C eine Heißsiegelschicht aus amorphem Poly-
ester bzw. Copolyester oder aus einem amor-
phen, schlagzäh modifizierten Polyester oder
Copolyester. 50

2. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierefolie A
aus Polyamid (PA), Polyvinylalkohol (PVOH) oder
Ethylenvinylalkohol-Copolymer (EVOH) oder aus
der schichtweisen Kombination von PA und EVOH
oder aus Mischungen von PA und EVOH besteht
und mindestens monoaxial verstreckt ist. 55

3. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der
Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Heißsiegelschicht überwiegend aus einem
amorphen Polyethylenterephthalat-Homo- bzw.
Copolymer besteht. 60

4. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der
Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
die Heißsiegelschicht aus einem amorphen, schlag-
zäh modifizierten, überwiegend aus Polyethylen-
terephthalat-Homo- bzw. Copolymer bestehenden 65

Material gefertigt wird, das sich dadurch auszeich-
net, daß der Sekantenmodul von Folien aus diesem
Stoff maximal 1800 N/mm² beträgt.

5. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß der Ansprü-
che 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die
Heißsiegelschicht festversiegelnd oder abziehfähig
gegen sich selbst oder gegen eine zweite Folie aus-
geführt ist.

6. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die
oben genannten Folien A und C über eine Klebe-
schicht B aus Zwei-Komponenten-Polyurethan-
klebstoff bzw. einem polyolefinischen Haftvermitt-
ler verbunden sind.

7. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Heißsiegelschicht
C gegebenenfalls ohne Klebschicht durch Extrus-
ionsbeschichtung mit der Gas-Barriereschicht ver-
bunden ist.

8. Mehrschichtige Verbundfolie gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die
Verbundfolie bedruckt ist.

9. Verwendung der mehrschichtigen Verbundfolie
gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Verpak-
kung von Lebensmitteln.

- Leerseite -